

**ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ
КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ ТЕТРАФТОРБОРАТА
1-БУТИЛ-4-МЕТИЛПИРИДИНИЯ В АЦЕТОНИТРИЛЕ, ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ
И ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДЕ**

Ю.М. Артемкина, У.Н. Одинаев, В.Ю. Дзюба, В.В. Щербakov

Юлия Михайловна Артемкина, Умарходжа Нозимходжаевич Одинаев, Владимир Юрьевич Дзюба, Владимир Васильевич Щербakov (ORCID 0000-0002-6690-1966)*

Кафедра общей и неорганической химии, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Миусская пл. 9, Москва, Российская Федерация, 125047

E-mail: artemkina.iu.m@muctr.ru, u99odinaev@gmail.com, vdzuba809@mail.ru, shcherbakov.v.v@muctr.ru*

В интервале температур 10 – 60 °С измерена удельная электропроводность (ЭП) концентрированных растворов тетрафторбората 1-бутил-4-метилпиридиния ([BuMPy][BF₄]) в ацетонитриле (АН) и в интервале 10 – 70 °С – в диметилформамиде (ДМФА) и диметилсульфоксиде (ДМСО). Удельная ЭП возрастает при увеличении температуры и проходит через максимум при повышении концентрации. Определены величины максимальной при данной температуре удельной ЭП κ_{max} и отвечающие этим значениям концентрации c_{max} . При увеличении температуры величина κ_{max} растворов [BuMPy][BF₄] в АН, ДМФА и ДМСО повышается пропорционально значению c_{max} . Энергия активации E_k удельной электропроводности исследованных растворов уменьшается с ростом температуры и возрастает с повышением концентрации. Удельная ЭП растворов тем выше, чем больше предельная высокочастотная (ВЧ) ЭП κ_{∞} растворителя; в ряду АН – ДМФА – ДМСО происходит уменьшение величины κ_{∞} , поэтому в этом ряду снижается и удельная ЭП растворов [BuMPy][BF₄] в этих растворителях. При температурах 20 – 25 °С максимум удельной ЭП достигается при одинаковых концентрациях [BuMPy][BF₄] (1,3 – 1,4 моль/л) во всех трех растворителях (АН, ДМФА и ДМСО); при этом наибольшая удельная ЭП (5,0 – 5,5 См/м) имеет место в ацетонитрильных растворах, а наименьшая (1,5 – 1,7 См/м) – в растворах ДМСО. Повышение температуры до 60 – 70 °С приводит к смещению максимума удельной ЭП до концентраций 1,6 – 1,8 моль/л, а величина ЭП увеличивается до 7,6 См/м в растворах АН и до 3,8 См/м в растворах ДМСО. Установлено, что при концентрациях, не превышающих ~1,0 моль/л, с ростом температуры удельная ЭП растворов [BuMPy][BF₄] в ацетонитриле, ДМФА и ДМСО возрастает прямо пропорционально предельной ВЧ ЭП κ_{∞} растворителя. При этом на единую прямую укладываются значения удельной ЭП растворов [BuMPy][BF₄] в АН и ДМСО. На основании анализа зависимостей κ – κ_{∞} определены сольватные числа [BuMPy][BF₄], которые совпадают для растворов [BuMPy][BF₄] в АН и ДМФА.

Ключевые слова: тетрафторборат 1-бутил-4-метилпиридиния, ацетонитрил, диметилформамид, диметилсульфоксид, удельная электропроводность, энергия активации

**EFFECT OF TEMPERATURE ON THE ELECTRICAL CONDUCTIVITY
OF CONCENTRATED SOLUTIONS
OF 1-BUTYL-4-METHYLPYRIDINIUM TETRAFLUOROBORATE
IN ACETONITRILE, DIMETHYLFORMAMIDE, AND DIMETHYL SULFOXIDE**

Yu.M. Artemkina, U.N. Odinaev, V.Yu. Dzyuba, V.V. Shcherbakov

Yulia M. Artemkina, Umarhodzha N. Odinaev, Vladimir Yu. Dzyuba, Vladimir V. Shcherbakov (ORCID 0000-0002-6690-1966)*

Department of General and Inorganic Chemistry, Mendeleev University of Chemical Technology, Miusskaya sq., 9, Moscow, 125047, Russia

E-mail: artemkina.iu.m@muctr.ru, u99odinaev@gmail.com, vdzuba809@mail.ru, shcherbakov.v.v@muctr.ru*

The specific electrical conductivity (EC) of concentrated solutions of 1-butyl-4-methylpyridinium tetrafluoroborate ([BuMPy][BF₄]) in acetonitrile (AN) was measured in the temperature range of 10–60 °C and in dimethylformamide (DMF) and dimethyl sulfoxide (DMSO) in the range of 10–70 °C. The specific EC increases with increasing temperature and passes through a maximum with increasing concentration. The values of the maximum specific EC at a given temperature $\kappa_{\max}$ and the corresponding concentrations $c_{\max}$ were determined. With increasing temperature, the $\kappa_{\max}$ value of [BuMPy][BF₄] solutions in AN, DMF, and DMSO increases proportionally to the $c_{\max}$ value. The activation energy E_{κ} of the specific EN of the studied solutions decreases with increasing temperature and increases with increasing concentration. The specific EC κ of solutions is higher, the higher the limiting high-frequency (HF) EC κ_{∞} of the solvent. In the series AN – DMF – DMSO, the value of κ_{∞} decreases, therefore, in this series, the specific EC of [BuMPy][BF₄] solutions in these solvents also decreases. At temperatures of 20 – 25 °C, the maximum specific EC is achieved at the same concentrations of [BuMPy][BF₄] (1.3 – 1.4 mol/l) in all three solvents (AN, DMF and DMSO). In this case, the highest specific EC (5.0 – 5.5 S/m) occurs in AN solutions, and the lowest (1.5 – 1.7 S/m) – in DMSO solutions. An increase in temperature to 60–70 °C leads to a shift in the maximum of the specific EC to concentrations of 1.6–1.8 mol/l, and the EC value increases to 7.6 S/m in AN solutions and to 3.8 S/m in DMSO solutions. It was found that at concentrations not exceeding ~1.0 mol/l with increasing temperature the specific electrical conductivity κ of [BuMPy][BF₄] solutions in AN, DMF and DMSO increases directly proportionally to the limiting HF EC κ_{∞} of the solvent. In this case, the values of the specific EC of [BuMPy][BF₄] solutions in AN and DMSO are placed on one straight line at equal concentrations. Based on the analysis of the $\kappa - \kappa_{\infty}$ dependencies, the solvation numbers of [BuMPy][BF₄] were determined, which coincide for [BuMPy][BF₄] solutions in AN and DMF.

Keywords: 1-butyl-4-methylpyridinium tetrafluoroborate, acetonitrile, dimethylformamide, dimethyl sulfoxide, specific conductivity, activation energy

Для цитирования:

Артемкина Ю.М., Одинаев У.Н., Дзюба В.Ю., Щербakov В.В. Влияние температуры на электропроводность концентрированных растворов тетрафторбората 1-бутил-4-метилпиридиния в ацетонитриле, диметилформамиде и диметилсульфоксиде. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2025. Т. 68. Вып. 6. С. 29–40. DOI: 10.6060/ivkkt.20256806.7196.

For citation:

Artemkina Yu.M., Odinaev U.N., Dzyuba V.Yu., Shcherbakov V.V. Effect of temperature on the electrical conductivity of concentrated solutions of 1-butyl-4-methylpyridinium tetrafluoroborate in acetonitrile, dimethylformamide, and dimethyl sulfoxide. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2025. V. 68. N 6. P. 29–40. DOI: 10.6060/ivkkt.20256806.7196.

ВВЕДЕНИЕ

Ионные жидкости (ИЖ) характеризуются высокой термической устойчивостью, взрывобезопасностью, невоспламеняемостью и малой токсичностью [1, 2] т.е. удовлетворяют строгим требованиям «Зеленой химии» [3–5]. Обладая также ионной проводимостью и высокой электрохимической стабильностью, ИЖ нашли практическое применение в различных электрохимических устройствах: химических источниках тока, накопителях электрической энергии [6–8].

Применение ИЖ в качестве электролитных систем затруднено, поскольку значительная их вязкость приводит к снижению удельной электропроводности (ЭП) [1]. Этот недостаток устраняется пу-

тем разбавления ИЖ различными полярными растворителями, при добавлении которых происходит распределение по объему сольватированных растворителем катионов и анионов ИЖ и изменение сил взаимодействия с ионами, что приводит к понижению вязкости и значительному увеличению электропроводности [9, 10]. Для практического применения растворов ИЖ в полярных растворителях требуются сведения о температурной зависимости их транспортных свойств в широком интервале концентраций.

Несмотря на большой интерес к изучению температурной и концентрационной зависимостей ЭП, отсутствуют методики прогнозирования и оценки максимальной удельной ЭП и соответствующей ей концентрации раствора ИЖ при данной температуре. Не определена также зависимость

удельной ЭП растворов ИЖ от диэлектрических характеристик растворителя. Это затрудняет и замедляет практическое применение ИЖ и их растворов в полярных растворителях.

Для описания физико-химических свойств растворов ИЖ целесообразно использовать полученные ранее данные и предложенные подходы при исследовании водных и неводных растворов электролитов [2, 11-14]. Характер влияния температуры на удельную ЭП концентрированных растворов ИЖ может быть проанализирован, в частности, с использованием энергии активации ЭП, которая позволяет оценить степень влияния температуры на величину удельной ЭП электролитных систем.

В данной работе представлены результаты измерения удельной электропроводности концентрированных растворов тетрафторбората 1-бутил-4-метилпиридиния ([BuMPy][BF₄]) в трех полярных растворителях, имеющих высокие значения диэлектрической проницаемости – ацетонитриле (АН), диметилформамиде (ДМФА) и диметилсульфоксиде (ДМСО), в широком интервале температур (10-70 °С) и концентраций ИЖ, что является логическим продолжением исследований, направленных на изучение влияния температуры и природы растворителей на электрохимические свойства растворов ИЖ.

ТЕМПЕРАТУРНЫЙ КОЭФФИЦИЕНТ УДЕЛЬНОЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ И ЭНЕРГИЯ ЕЕ АКТИВАЦИИ

Количественно влияние температуры на величину удельной ЭП растворов определяется величиной относительного температурного коэффициента β_k , который показывает насколько увеличивается удельная ЭП при повышении температуры на один градус [15]:

$$\beta_k = \frac{1}{k} \cdot \frac{dk}{dt} \quad (1)$$

Представленные в справочнике Добоша [15] величины β_k рассчитаны на основе величин удельной ЭП, измеренных при температурах 18 и 25 °С, т.е. относятся к средней между этими температурами величине $t = 21,5$ °С. Для расчета β_k величины dk и dt в уравнении (1) заменяются соответственно на $\Delta k = k_2 - k_1$ и $\Delta t = t_2 - t_1$.

Для более строгого расчета температурного коэффициента β_k следует использовать уравнение:

$$\beta_k = \frac{1}{k_2} \cdot \frac{k_3 - k_1}{t_3 - t_1}, \quad (2)$$

в котором k_1 , k_2 и k_3 – величины удельной ЭП при температурах t_1 , t_2 и t_3 . При этом величина β_k будет

уже относиться к температуре t_2 , а уравнение (2) может быть использовано для расчета температурного коэффициента удельной ЭП при любой температуре.

Помимо температурного коэффициента β_k , зависимость удельной ЭП растворов ИЖ от температуры может быть описана уравнением Аррениуса [16-20]:

$$k = A \exp\left(-\frac{E_k}{RT}\right), \quad (3)$$

в котором E_k – энергия активации процесса ионной проводимости, R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура.

Температурный коэффициент удельной ЭП β_k и энергия ее активации E_k связаны между собой уравнением [16, 21]:

$$\beta_k = \frac{E_k}{RT^2}. \quad (4)$$

Из уравнения (4) с учетом выражения (2) получаем для энергии активации удельной ЭП следующее выражение [22]:

$$E_k = RT_2^2 \cdot \frac{k_3 - k_1}{k_2(T_3 - T_1)}, \quad (5)$$

Прецизионные кондуктометрические измерения позволяют с высокой точностью рассчитывать по уравнениям (2) и (5) величины β_k и E_k . Проведенный нами с использованием уравнений (2) и (5) расчет температурного коэффициента β_k и энергии активации E_k водных растворов электролитов, представленных в справочнике [23], показал, что величины β_k и E_k удельной ЭП уменьшаются с повышением температуры. Понижение значений β_k и E_k с ростом температуры имеет место и для 0,01; 0,02; 0,1; 1,0 М растворов KCl, 17,4 мас.% раствора MgSO₄ и 30 мас.% раствора H₂SO₄, (расчет β_k и E_k проводился по данным справочника [15]), а также для растворов некоторых ИЖ в полярных растворителях [24, 25].

В работе [16] проанализирована концентрационная и температурная зависимость ЭП водных растворов кислот и оснований. Автор этой работы отмечает, что « E_k электропроводности всегда уменьшается с ростом температуры», что приводит к нелинейности зависимости $\lg k$ от $1/T$ в широком интервале температур. Нелинейность зависимостей $\lg k - 1/T$ подтверждена не только для водных растворов электролитов [22], но также и для неводных растворов ИЖ [26-29]. Поэтому энергию активации ЭП растворов ИЖ в полярных растворителях предлагается рассматривать как энергетический барьер миграции ионов в условиях наложения внешнего электрического поля, «который зависит только от растворителя и температуры» [30].

В результате проведенных в работе [30] исследований установлено, что в разбавленных растворах значения энергии активации ЭП становятся практически одинаковыми для всех электролитов в данном растворителе. Это указывает на то, что величина E_k разбавленных растворов определяется свойствами растворителя [30]. Полученный вывод хорошо согласуется с результатами работы [31], в которой показано, что в разбавленных растворах отношение энергий активации проводимости и вязкости не зависит от концентрации, температуры и природы электролита.

В работе [25] исследована зависимость энергии активации ЭП от концентрации и температуры растворов 1-бутил-3-метилимидазолий бис{(трифторметил)сульфонил}амида и 1-бутил-3-метилпиридиний бис{(трифторметил)сульфонил}амида в АН, ДМФА и ДМСО. Показано, что E_k уменьшается с повышением температуры и увеличивается с ростом концентрации указанных ионных жидкостей. При этом, при концентрации, стремящейся к нулю, E_k приближается к некоторой величине E_k^0 , которая не зависит от природы ИЖ, а определяется диэлектрическими характеристиками растворителя (для АН, ДМФА и ДМСО E_k^0 составляет, соответственно, 5,9; 9,1 и 13,8 кДж/моль) [25].

С целью дальнейшего развития подхода к анализу температурной зависимости удельной ЭП, используемого ранее в [24, 25], в настоящей работе в качестве объекта исследования выбран раствор тетрафторбората 1-бутил-4-метилпиридиния ([BuMPy][BF₄]) в АН, ДМФА и ДМСО. Согласно результатам этих работ, вклад растворителей E_k^0 в энергию активации ЭП определяется температурной зависимостью их диэлектрических свойств.

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РАСТВОРИТЕЛЕЙ И УДЕЛЬНАЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСТВОРОВ

Зависимость удельной ЭП водных растворов электролитов от диэлектрических характеристик растворителя установлена в работах [32–34]. Показано, что при повышении температуры удельная ЭП водных растворов κ возрастает прямо пропорционально произведению статической диэлектрической проницаемости (ДП) ϵ_s на скорость диэлектрической релаксации V_r . Поскольку скорость диэлектрической релаксации обратно пропорциональна времени дипольной диэлектрической релаксации τ растворителя, то с ростом температуры удельная ЭП повышается прямо пропорционально величине его предельной высокочастотной (ВЧ) ЭП κ_∞ [33, 35]:

$$\kappa_\infty = \frac{\epsilon_s \epsilon_0}{\tau}. \quad (6)$$

В уравнении (6) ϵ_0 – абсолютная ДП вакуума ($\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12}$ Ф/м). Величина κ_∞ рассчитывается на основании значений ϵ_s и τ , приведенных, например, в справочнике [36].

Согласно данным работы [35], удельная ЭП растворов κ составляет некоторую долю k ($k \leq 1$) от предельной ВЧ ЭП растворителя κ_∞ :

$$k = \frac{cN}{c_0}. \quad (7)$$

В уравнении (7) c и c_0 – соответственно концентрации электролита и растворителя (моль/л), N – число молекул растворителя, связанных с одной молекулой электролита [35]. С учетом уравнений (6) и (7) зависимость удельной ЭП растворов от диэлектрических свойств растворителя (ϵ_s и τ) было предложено описывать уравнением [33]:

$$\kappa = k \kappa_\infty = \frac{cN}{c_0} \frac{\epsilon_s \epsilon_0}{\tau}. \quad (8)$$

Проведенные в работе [33] расчеты показали, что в водных растворах LiCl, NaCl и KCl величина N понижается с ростом содержания соли и в концентрированных растворах приближается к величине координационных чисел катионов (5, 6 и 8, соответственно, для Li⁺, Na⁺ и K⁺) [33]. В неводных растворах ИЖ величины N могут рассматриваться как сольватные числа.

С учетом вышеизложенного целью настоящей работы является получение новых данных по электропроводности растворов ИЖ в различных растворителях и их использование для установления влияния температуры, концентрации и диэлектрических свойств растворителя на ЭП растворов ИЖ в полярных растворителях. Для достижения сформулированной цели были решены следующие задачи: на основании результатов измерений удельной ЭП [BuMPy][BF₄] в АН, ДМФА и ДМСО определены максимальные при данной температуре удельные ЭП $\kappa_{\max}$ и соответствующие им концентрации $c_{\max}$, рассчитаны и проанализированы зависимости энергии активации ЭП E_k от концентрации и температуры, проанализированы зависимости удельной ЭП растворов от диэлектрических характеристик растворителей и проведена оценка сольватных чисел N ИЖ в АН, ДМФА и ДМСО.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Тетрафторборат 1-бутил-4-метилпиридиния (CAS 343952-23-0, Sigma-Aldrich 73261-50G) предварительно высушивался в вакуумном сушильном

шкафу при температуре 60 °С в течение 5 ч. Растворы ИЖ в АН, ДМФА и ДМСО готовились весовым методом: взвешенная с точностью $\pm 0,00001$ г навеска ИЖ переносилась в полиэтиленовую емкость, куда добавлялась рассчитанная навеска растворителя. Содержание воды в АН, ДМФА и ДМСО и в приготовленных растворах определялось методом Фишера и не превышало 0,5 масс.%. Концентрации $[\text{BuMPy}][\text{BF}_4]$ в исследованных в данной работе растворах приведены в табл. 1.

Таблица 1

Концентрации исследуемых растворов $[\text{BuMPy}][\text{BF}_4]$ (моль/л) в АН, ДМФА и ДМСО; $t=25$ °С

Table 1. Concentrations of the studied solutions

$[\text{BuMPy}][\text{BF}_4]$ (mol/l) in AN, DMF and DMSO; $t=25$ °С

№ раствора	АН	ДМФА	ДМСО
1	0,0992	0,0995	0,0978
2	0,2493	0,2513	0,2458
3	0,5012	0,4837	0,4934
4	0,7552	0,6222	0,7395
5	1,009	0,7814	0,9876
6	1,285	1,005	1,237
7	1,532	1,237	1,489
8	1,778	1,374	1,733
9	2,026	1,506	1,982
10	2,536	1,805	2,601
11	3,025	2,201	3,133
12	4,004	2,523	3,624
13	-	3,024	4,114
14	-	3,500	-
15	-	4,022	-
16	-	4,504	-

Удельная ЭП определялась с использованием измерителя иммитанса Е 7-20 (Беларусь) в

интервале частот 0,1-10 кГц. Методика измерений описана в работах [24, 25]. Погрешность определения удельной ЭП не превышала 0,5%.

Величина энергии активации E_k рассчитывалась по уравнению (5) на основании анализа температурной зависимости удельной ЭП, измеренной с шагом в десять градусов. Погрешность расчета энергии активации ЭП δE_k зависит от погрешности измерения ЭП δk (0,5%) и погрешности разности $\Delta k = k_3 - k_1$ ($\delta \Delta k$). С уменьшением $\Delta t = t_3 - t_1$ происходит уменьшение разности Δk и увеличение погрешности расчета E_k , которая определяется выражением [22]:

$$\delta E_k = \delta k \left(\frac{k_3 + k_1}{k_3 - k_1} + 1 \right). \quad (9)$$

Величина разности $\Delta k = k_3 - k_1$, определяющая погрешность расчета энергии активации δE_k , зависит от концентрации и температуры. Поэтому погрешность δE_k , рассчитанная для каждого раствора совместно с расчетом E_k возрастала от ~5% при 10 °С до ~10% при 70 °С для исследованных растворов $[\text{BuMPy}][\text{BF}_4]$ в АН, ДМФА и ДМСО.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Удельная ЭП растворов $[\text{BuMPy}][\text{BF}_4]$ k в АН, ДМФА и ДМСО увеличивается с возрастанием температуры t (рис. 1) и проходит через максимум при повышении концентрации c (рис. 2). В качестве примера приведены изоконцентрационные зависимости $k - t$ для раствора $[\text{BuMPy}][\text{BF}_4]$ в ДМФА на рис. 1а,б и изотермы $k - c$ для растворов $[\text{BuMPy}][\text{BF}_4]$ в АН и ДМСО на рис. 2а,б.

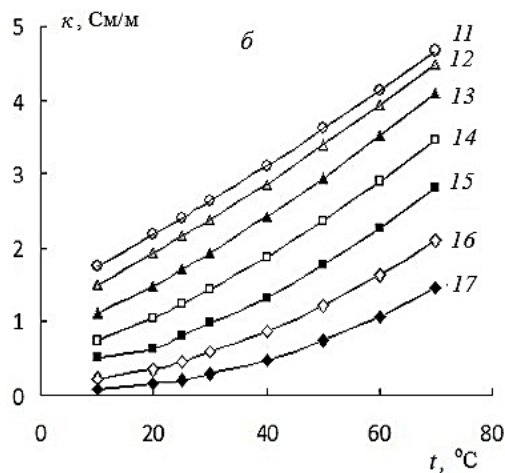
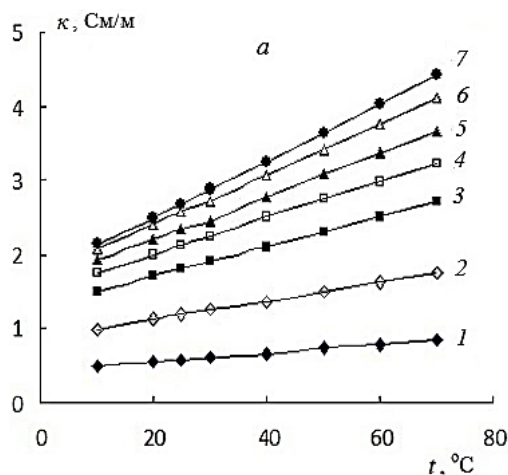


Рис. 1. Зависимость удельной ЭП растворов $[\text{BuMPy}][\text{BF}_4]$ в ДМФА от температуры в области относительно разбавленных (а) и концентрированных (б) растворов; Нумерация кривых соответствует нумерации растворов в табл.1; кривая 17 для чистой ИЖ

Fig. 1. Dependence of the specific EC of $[\text{BuMPy}][\text{BF}_4]$ solutions in DMF on temperature in the region of relatively dilute (a) and concentrated (б) solutions; the concentration values (mol/l) of the solutions are given in Table 1; curve 17 for pure IL

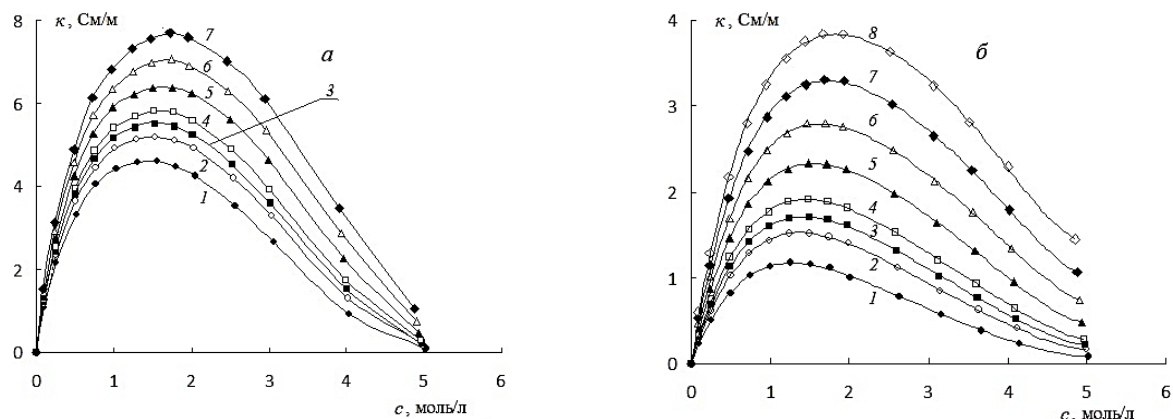


Рис. 2. Зависимость удельной ЭП растворов [BuMPy][BF₄] в АН (а) и ДМСО (б) от концентрации; температура 1 – 10, 2 – 20, 3 – 25, 4 – 30, 5 – 40, 6 – 50, 7 – 60, 8 – 70 °С

Fig. 2. Dependence of the specific EC of [BuMPy][BF₄] solutions in AN (a) and DMSO (b) on concentration; temperature: 1 – 10, 2 – 20, 3 – 25, 4 – 30, 5 – 40, 6 – 50, 7 – 60, 8 – 70 °С

Повышение удельной ЭП с ростом температуры (рис. 1) обусловлено увеличением подвижности ионов и уменьшением вязкости раствора [37]. Характер влияния температуры различен для относительно разбавленных (0,0995–1,237 моль/л, рис. 1а) и концентрированных (2,201–4,504 моль/л, рис. 1б) растворов. Слева от максимума электропроводности $\kappa_{\max}$ на зависимости $\kappa - c$ (рис. 2) имеет место практически линейное повышение удельной ЭП с ростом температуры, как это видно из рис. 1а. В то же время справа от $\kappa_{\max}$ на кривых $\kappa - c$ (рис. 2) происходит резкое увеличение ЭП с повышением температуры, как показано на рис. 1б.

При возрастании температуры от 10 до 70 °С (в ацетонитрильных растворах – до 60 °С) отвечающая максимальной удельной ЭП растворов $\kappa_{\max}$ концентрация $c_{\max}$ возрастает от ~1,3 до ~1,8 моль/л (в ацетонитрильных растворах – до ~1,6 моль/л). Смещение $c_{\max}$ в сторону более высоких концентраций при повышении температуры наблюдается и в растворах других ИЖ в различных полярных растворителях [18, 19, 29, 38–40].

Для количественного определения величин $\kappa_{\max}$ и соответствующих им концентраций $c_{\max}$ зависимости $\kappa - c$ были обработаны в Excel. В результате были получены уравнения линий тренда (полиномы шестой степени) с использованием которых были рассчитаны значения $\kappa_{\max}$ и $c_{\max}$. Найденные величины $c_{\max}$ и $\kappa_{\max}$ приведены в табл. 2; их значения увеличиваются при повышении температуры.

Построенная на основе приведенных в табл. 2 данных зависимость $\kappa_{\max}$ от $c_{\max}$ (рис. 3) носит линейный характер для исследуемых растворов [BuMPy][BF₄] в АН, ДМФА и ДМСО в интервале температур 10–70 °С (для ацетонитрильных растворов в интервале 10–60 °С). Следует отметить, что ранее [11, 30] для концентрированных растворов

некоторых электролитов в неводных растворителях получен аналогичный вид зависимости $\kappa_{\max} = f(c_{\max})$ при температуре 25 °С.

Таблица 2

Расчетные величины $c_{\max}$ (моль/л) и $\kappa_{\max}$ (См/м) растворов [BuMPy][BF₄] в ацетонитриле, ДМФА и ДМСО
Table 2. Calculated values of $c_{\max}$ (mol/l) and $\kappa_{\max}$ (S/m) of [BuMPy][BF₄] solutions in acetonitrile, DMF and DMSO

$t, ^\circ\text{C}$	АН		ДМФА		ДМСО	
	$c_{\max}$	$\kappa_{\max}$	$c_{\max}$	$\kappa_{\max}$	$c_{\max}$	$\kappa_{\max}$
10	1,324	4,636	1,258	2,145	1,272	1,172
20	1,383	5,200	1,369	2,501	1,370	1,523
25	1,411	5,4939	1,416	2,696	1,412	1,709
30	1,441	5,7987	1,462	2,901	1,452	1,910
40	1,492	6,360	1,547	3,326	1,538	2,332
50	1,55	6,961	1,646	3,775	1,623	2,791
60	1,613	7,577	1,739	4,248	1,715	3,288
70	-	-	1,825	4,734	1,828	3,829

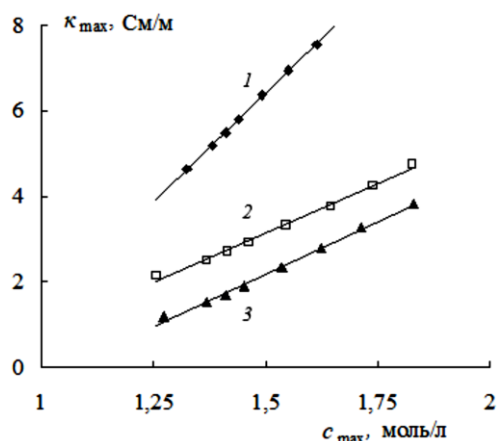


Рис. 3. Зависимость максимальной удельной ЭП $\kappa_{\max}$ от отвечающей ей концентрации $c_{\max}$ для растворов [BuMPy][BF₄] в АН (1), ДМФА (2) и ДМСО (3)

Fig. 3. Dependence of the maximum specific EC $\kappa_{\max}$ on the corresponding concentration $c_{\max}$ for solutions of [BuMPy][BF₄] in AN (1), DMF (2) and DMSO (3)

Таблица 3

Величины энергий активации E_k (кДж/моль) для 0,1, 1,0, 1,5 и 3,0 М растворов [BuMPy][BF₄] в АН, ДМФА и ДМСО

Table 3. Activation energies E_k (kJ/mol) of 0.1, 1.0, 1.5 and 3.0 M solutions of [BuMPy][BF₄] in AN, DMF and DMSO

$t, ^\circ\text{C}$	~0,1 М			~1,0 М		
	АН	ДМФА	ДМСО	АН	ДМФА	ДМСО
20	5,7	7,6	13,9	8,1	9,8	15,8
25	5,6	7,6	13,3	7,1	9,6	15,1
30	5,6	7,5	12,8	7,9	9,4	14,5
40	5,4	7,4	12,1	7,8	9,1	13,7
50	5,3	7,4	11,6	7,8	8,8	13,0
60	-	7,4	11,2	-	8,6	12,5
$t, ^\circ\text{C}$	~1,5 М			~3,0 М		
	АН	ДМФА	ДМСО	АН	ДМФА	ДМСО
20	8,2	11,6	17,8	14,2	20,1	26,8
25	8,0	11,2	16,9	13,6	19,1	25,5
30	7,8	10,9	16,1	13,1	18,2	24,3
40	7,5	10,4	15,1	12,4	16,9	22,4
50	7,3	10,0	14,3	11,9	15,9	21,0
60	-	9,7	13,7	-	15,3	20,0

Анализ данных, приведенных в табл. 2 и опубликованных в литературе [24, 39, 41], позволяет сделать следующие выводы о влиянии растворителя (АН, ДМФА и ДМСО) и температуры на максимальную удельную ЭП в растворах тетрафторборатов имидазолия и пиридиния и соответствующую ей концентрацию:

- согласно уравнению (8), удельная ЭП к тем выше, чем больше предельная ВЧ ЭП κ_∞ растворителя; в ряду АН – ДМФА – ДМСО происходит уменьшение величины κ_∞ [24], что сопровождается снижением и удельной ЭП растворов ИЖ в этих растворителях;

- при температурах 20-25 $^\circ\text{C}$ максимум удельной ЭП достигается при одинаковых концентрациях ИЖ (1,3-1,4 моль/л) во всех трех растворителях (АН, ДМФА и ДМСО); при этом наибольшая удельная ЭП (5,0-5,5 См/м) имеет место в ацетонитрильных растворах, а наименьшая (1,5-1,7 См/м) – в растворах диметилсульфоксида [24, 39, 41];

- повышение температуры до 60-70 $^\circ\text{C}$ приводит к смещению максимума удельной ЭП до концентраций 1,6-1,8 моль/л (табл. 2), а величина ЭП увеличивается до 7,6 См/м в растворах АН и до 3,8 См/м в растворах ДМСО. Увеличение размеров катиона и аниона ИЖ приводит к снижению величин C_{max} и K_{max} [24, 39, 41].

Энергия активации удельной ЭП E_k увеличивается с ростом концентрации [BuMPy][BF₄] в исследованных растворах в АН, ДМФА и ДМСО, что связано с усилением взаимодействия между

ионами и понижением подвижности растворителя вблизи ионов, и уменьшается с повышением температуры вследствие теплового расширения и увеличения подвижности частиц в менее вязкой среде. В табл. 3 приведены величины E_k для ~0,1, ~1,0, ~1,5 и ~3,0 М растворов [BuMPy][BF₄] в АН, ДМФА и ДМСО (точные значения концентраций приведены в табл. 1).

В работе [30] предлагается использовать энергию активации в качестве критерия максимальной удельной ЭП растворов электролитов в различных растворителях. По нашим данным при одинаковых значениях концентрации и температуры для исследуемых растворов ИЖ выполняются следующие неравенства:

$$E_k(\text{АН}) < E_k(\text{ДМФА}) < E_k(\text{ДМСО}) \text{ и } \kappa(\text{АН}) > \kappa(\text{ДМФА}) > \kappa(\text{ДМСО}). \quad (10)$$

Таким образом, чем меньше энергия активации удельной ЭП E_k , тем больше величина удельной ЭП раствора. В соответствии с уравнением (8), удельная ЭП растворов увеличивается прямо пропорционально предельной ВЧ ЭП κ_∞ растворителя. Таким образом, значения энергии активации удельной ЭП E_k наряду с предельной ВЧ ЭП E_k определяют величину удельной ЭП раствора [BuMPy][BF₄] в АН, ДМФА и ДМСО.

Для описания концентрационной зависимости энергии активации удельной ЭП исследуемых растворов использовалось уравнение [25]:

$$E_k = E_k^0 + Kc^2, \quad (10)$$

где E_k^0 – вклад растворителя в энергию активации удельной ЭП, определяемый диэлектрическими свойствами растворителя (ϵ_s и τ), K – постоянный коэффициент, c – молярная концентрация ИЖ. Выявлено, что полученные в данной работе значения энергии активации удельной ЭП при концентрации, стремящейся к нулю, для растворов [BuMPy][BF₄] в АН, ДМФА и ДМСО, совпадают с величинами E_k^0 , полученными в этих же растворителях для других ИЖ в работах [24, 25]. При этом значения E_k^0 практически не отличаются от энергии активации предельной ВЧ ЭП самих растворителей (АН, ДМФА и ДМСО) $E_{k\infty}$, выведенной из их диэлектрических свойств в работах [24, 25]. Поэтому представляет интерес рассмотреть зависимости удельной ЭП к растворов [BuMPy][BF₄] от предельной ВЧ ЭП κ_∞ АН, ДМФА и ДМСО.

Зависимости $\kappa - \kappa_\infty$ для относительно разбавленных растворов [BuMPy][BF₄] в АН, ДМФА и ДМСО ($c \leq 1,0$ М), представленные на рис. 4, подчиняются уравнению (8). Обнаружено расположение на единой прямой значений удельной ЭП растворов [BuMPy][BF₄] в АН и ДМСО (прямые 1, 5 и

2, 6, рис. 4). Существование единой зависимости для разбавленных растворов 1-бутил-3-метилпиридиний бис{(трифторметил)-сульфонил}имида в АН и ДМСО было ранее показано в работе [41]. Прямолинейные зависимости $\kappa - \kappa_{\infty}$ для растворов [BuMPy][BF₄] в ДМФА (прямые 3, 4, рис. 4) также проходят через начало координат, но располагаются выше тех же зависимостей для растворов [BuMPy][BF₄] в АН и ДМСО.

В результате анализа зависимостей $\kappa - \kappa_{\infty}$ (рис. 4) были определены угловые коэффициенты k уравнения (8) и рассчитаны сольватные числа N ИЖ с использованием уравнения (7). Как видно из полученных результатов, представленных в табл. 4, наблюдается уменьшение сольватных чисел N и увеличение значений коэффициента k с ростом

концентрации ИЖ в каждом растворителе. Несмотря на то, что при одинаковых концентрациях зависимости $\kappa - \kappa_{\infty}$ различны для растворов [BuMPy][BF₄] в АН и ДМФА, их сольватные числа N практически совпадают. Угловые же коэффициенты k зависимостей $\kappa - \kappa_{\infty}$ при равных концентрациях совпадают для растворов [BuMPy][BF₄] в АН и ДМСО. Причины такого поведения сольватных чисел N и угловых коэффициентов k в настоящее время не установлены. Для выявления тонких эффектов на перемещение ионов ИЖ под действием электрического поля в подобных системах и объяснения закономерностей $\kappa - \kappa_{\infty}$ необходимо проведение дальнейших исследований растворов различных ИЖ в ряду полярных растворителей.

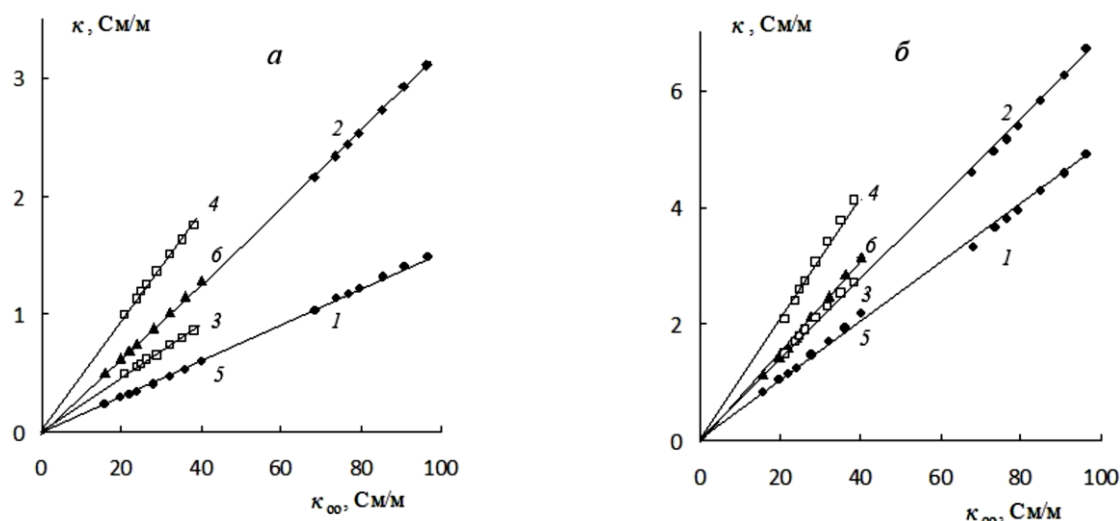


Рис. 4. Зависимость $\kappa - \kappa_{\infty}$ для относительно разбавленных растворов [BuMPy][BF₄] в АН, ДМФА и ДМСО; концентрации: 0,1 (прямые 1, 3, 5) и 0,25 (прямые 2, 4, 6) М (а) и 0,5 (прямые 1, 3, 5) и 1,0 (прямые 2, 4, 6) М (б); 1, 2 – растворы в АН; 3, 4 – в ДМФА, 5, 6 – в ДМСО

Fig. 4. Dependence $\kappa - \kappa_{\infty}$ for relatively dilute solutions of [BuMPy][BF₄] in AN, DMF and DMSO; concentrations: 0.1 (straight 1, 3, 5) and 0.25 (straight 2, 4, 6) M (a) and 0.5 (straight 1, 3, 5) and 1.0 (straight 2, 4, 6) M (b); 1, 2 – solutions in AN; 3, 4 – in DMF, 5, 6 – in DMSO

Таблица 4

Величины угловых коэффициентов k зависимостей $\kappa - \kappa_{\infty}$ (рис. 4) и сольватных чисел N для разбавленных растворов [BuMPy][BF₄] в АН, ДМФА и ДМСО

Table 4. Values of the angular coefficients k of the $\kappa - \kappa_{\infty}$ dependences (Fig. 4) and solvation numbers N for dilute solutions of [BuMPy][BF₄] in AN, DMF and DMSO

c , моль/л	0,1 М		0,25 М		0,5 М		1,0 М	
Растворитель	k	N	k	N	k	N	k	N
АН	0,0157	3,0	0,0319	2,5	0,0502	1,9	0,0685	1,3
ДМФА	0,0227	2,9	0,0467	2,4	0,0717	1,9	0,1051	1,4
ДМСО	0,0157	2,2	0,0319	1,8	0,0502	1,4	0,0771	1,1

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые определена удельная электропроводность (ЭП) растворов [BuMPy][BF₄] в ацетонитриле (АН), диметилформамиде (ДМФА) и диметилсульфоксиде (ДМСО) в интервале температур

от 10 до 70 °С при изменении концентрации ионной жидкости (ИЖ) от ~0,1 моль/л до ~5 моль/л (чистая ИЖ). Удельная электропроводность κ исследуемых растворов возрастает при повышении температуры t и проходит через максимум при возрастании концентрации c [BuMPy][BF₄]. С ростом

температуры происходит смещение максимума кривых $\kappa - c$ в сторону более высоких концентраций ИЖ. Определены величины максимальной при данной температуре удельной ЭП $\kappa_{\max}$ и соответствующие им концентрации $c_{\max}$. Установлено, что при повышении температуры изменение величины $\kappa_{\max}$ растворов [BuMPy][BF₄] в АН, ДМФА и ДМСО с увеличением $c_{\max}$ носит линейный характер.

Определена энергия активации удельной ЭП E_k исследуемых растворов, ее значения уменьшаются с ростом температуры и увеличиваются с ростом концентрации ИЖ. Выявлено, что при повышении температуры удельная ЭП относительно разбавленных ($c \leq 1,0$ моль/л) растворов [BuMPy][BF₄] в АН, ДМФА и ДМСО увеличивается прямо пропорционально величине предельной высокочастотной ЭП растворителей κ_{∞} . Проведена оценка угловых коэффициентов k зависимостей $\kappa - \kappa_{\infty}$ и сольватных чисел N [BuMPy][BF₄] в АН, ДМФА и ДМСО. Увеличение концентрации ИЖ в исследуемых растворах сопровождается понижением значений N и ростом коэффициентов k . Показано, что при равных концентрациях на одну прямую укладываются значе-

ния удельной проводимости растворов [BuMPy][BF₄] в АН и ДМСО, а сольватные числа совпадают для растворов [BuMPy][BF₄] в АН, ДМФА. Полученные данные показывают, что температурная зависимость удельной ЭП растворов ИЖ определяется, прежде всего, изменением с температурой статической диэлектрической проницаемости и времени дипольной диэлектрической релаксации, уравнение (8). Вместе с тем, необходимо рассматривать другие факторы, учет которых позволит объяснить существование или отсутствие единой зависимости $\kappa - \kappa_{\infty}$ для разбавленных растворов ИЖ в полярных растворителях.

Работа выполнена в рамках программы "Приоритет-2030" РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The work was carried out within the framework of the Priority-2030 program of the Mendeleyev University of Chemical Technology of Russia.

The authors declare the absence of a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА

1. Асланов, Л.А., Захаров М.А., Абрамычева Н.Л. Ионные жидкости в ряду растворителей. М.: Изд-во МГУ. 2005. 272 с.
2. Ионные жидкости: теория и практика. (Проблемы химии растворов). Под ред. А.Ю. Цивадзе. Иваново: АО «Иванов. изд. дом». 2019. 672 с.
3. Anastas P.T., Warner J.C. Green Chemistry: Theory and Practice. Oxford University Press. 1998. 135 p.
4. Кривенько А.П., Василькова Н.О., Никулин А.В., Сорokin В.В. Методология «зеленой» химии в синтезе замещенных 2-аминопиран(пиридин)-3-карбонитрилов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2022. Т. 65. Вып. 9. С. 13-19. DOI: 10.6060/ivkkt.20226509.6526.
5. Plechkova N.V., Seddon K.R. Applications of ionic liquids in the chemical industry. *Chem. Sic. Rev.* 2008. V. 37. P. 123-150. DOI: 10.1039/b006677j.
6. Qin J., Lan Q., Liu N., Men F., Wang X., Song Z., Zhan H. A Metal-free Battery with Pure Ionic Liquid Electrolyte. *Science*. 2019. V. 15. P. 16-27. DOI: 10.1016/j.isci.2019.04.010.
7. Liu H., Yu H. Ionic liquids for electrochemical energy storage devices applications. *J. Mat. Sci. Techn.* 2019. V. 35. P. 674-686. DOI: 10.1016/j.jmst.2018.10.007.
8. Seddon K.R., Stark A., Torres M.-J. Influence of chloride, water, and organic solvents on the physical properties of ionic liquids. *Pure Appl. Chem.* 2000. V. 72. P. 2275-2287. DOI: 10.1351/pac200072122275.
9. Galinski M., Lewandowski A., Stepniak I. Ionic liquids as electrolytes. *Electrochim. Acta*. 2006. V. 51. P. 5567-5580. DOI: 10.1016/j.electacta.2006.03.016.
10. Chaban V.V., Voroshylova I.V., Kalugin O.N., Prezhdo O.V. Acetonitrile boosts conductivity of imidazolium ionic liquids. *J. Phys. Chem.* 2012. V. B 116. P. 7719-7727. DOI: 10.1021/jp3034825.

REFERENCES

1. Aslanov L.A., Zakharov M.A., Abramychcheva N.L. Ionic liquids in a series of solvents. M.: Izd. MGU. 2005. 272 p. (in Russian).
2. Ionic liquids: theory and practice. (Problems of solution chemistry). Ed. by A.Yu. Tsivadze. Ivanovo: AO Ivanov. izd. dom. 2019. 672 p. (in Russian).
3. Anastas P.T., Warner J.C. Green Chemistry: Theory and Practice. Oxford University Press. 1998. 135 p.
4. Krivenko A.P., Vasilkova N.O., Nikulin A.V., Sorokin V.V. Methodology of «green» chemistry in the synthesis of substituted 2-aminopyranes (pyridine) -3-carbonitrile. *Chem-ChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2022. V. 65. N 9. P. 13-19. DOI: 10.6060/ivkkt.20226509.6526.
5. Plechkova N.V., Seddon K.R. Applications of ionic liquids in the chemical industry. *Chem. Sic. Rev.* 2008. V. 37. P. 123-150. DOI: 10.1039/b006677j.
6. Qin J., Lan Q., Liu N., Men F., Wang X., Song Z., Zhan H. A Metal-free Battery with Pure Ionic Liquid Electrolyte. *Science*. 2019. V. 15. P. 16-27. DOI: 10.1016/j.isci.2019.04.010.
7. Liu H., Yu H. Ionic liquids for electrochemical energy storage devices applications. *J. Mat. Sci. Techn.* 2019. V. 35. P. 674-686. DOI: 10.1016/j.jmst.2018.10.007.
8. Seddon K.R., Stark A., Torres M.-J. Influence of chloride, water, and organic solvents on the physical properties of ionic liquids. *Pure Appl. Chem.* 2000. V. 72. P. 2275-2287. DOI: 10.1351/pac200072122275.
9. Galinski M., Lewandowski A., Stepniak I. Ionic liquids as electrolytes. *Electrochim. Acta*. 2006. V. 51. P. 5567-5580. DOI: 10.1016/j.electacta.2006.03.016.
10. Chaban V.V., Voroshylova I.V., Kalugin O.N., Prezhdo O.V. Acetonitrile boosts conductivity of imidazolium ionic liquids. *J. Phys. Chem.* 2012. V. B 116. P. 7719-7727. DOI: 10.1021/jp3034825.

11. **Barthel J., Wachter R., Gores H.-J.** Temperature Dependence of Conductance of Electrolytes in Nonaqueous Solutions. In: *Modern Aspects of Electrochemistry*. Ed. by B.E. Conway, J. O'M. Bockris. 1979. N 13. P. 1-79. DOI: 10.1007/978-1-4615-7455-2_1.
12. Теоретические и экспериментальные методы химии растворов (проблемы химии растворов). Под ред. А.Ю. Цивадзе. М.: Проспект. 2011. 688 с.
13. **Hefter G., Buchner R.** Dielectric relaxation spectroscopy: an old-but-new technique for the investigation of electrolyte solution. *Pure Appl. Chem.* 2020. V. 92. N 10. P. 1595–1609. DOI: 10.1515/pac-2019-1011.
14. **Plechkova N.V., Salma U., Shcherbakov V.V. Artemkina Yu.M.** Electrical Conductivities and Dielectric Properties of Ionic Liquids and Their Solutions. Chap. 3. Properties and Applications of Ionic Liquids. Series Chemistry Research and Applications. Nova Science Publ. 2023. P. 35-104. DOI: 10.52305/HFEO4188.
15. **Добош Д.** Электрохимические константы. Справочник для электрохимиков. М.: Мир. 1980. 365 с.
16. **Иванов А.А.** Электропроводность водных растворов кислот и гидроксидов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 1989. Т. 32. Вып. 10. С. 3-16.
17. **Тюнина Е.Ю., Чекунова М.Д.** Электропроводность растворов LiAsF₆ в апротонных растворителях с различной диэлектрической проницаемостью. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2015. Т. 58. Вып. 1. С. 112-115.
18. **Papović S., Gadžurić S., Bešter-Rogač M., Vranes M.** Effect of the alkyl chain length on the electrical conductivity of six (imidazolium-based ionic liquids + *c*-butyrolactone) binary mixtures. *J. Chem. Thermodyn.* 2016. V. 102. P. 367-377. DOI: 10.1016/j.jct.2016.07.039.
19. **Papović S., Gadžurić S., Bešter-Rogač M., Jovic B., Vranes M.** A systematic study on physicochemical and transport properties of imidazolium-based ionic liquids with γ -butyrolactone. *J. Chem. Thermodyn.* 2018. V. 116. P. 330-340. DOI: 10.1016/j.jct.2017.10.004.
20. **Arkhipova E.A., Ivanov A.S., Maslakov K.I., Savilov S., Lunin V.V.** Effect of cation structure of tetraalkylammonium- and imidazolium-based ionic liquids on their conductivity. *Electrochim. Acta.* 2019. V. 297 P. 842-849. DOI: 10.1016/j.electacta.2018.12.002.
21. **Фялков Ю.Я.** Физико-химический анализ жидких систем и растворов. Киев: Наукова думка. 1992. 245 с.
22. **Artemkina Yu.M., Shcherbakov V.V., Akimova I.A.** The Temperature Dependence of the Electrical Conductivity Activation Energy of the of Aqueous Electrolyte Solutions. *Materials Mater.Sci. Forum.* 2021. V. 1031. P. 228-233. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.1031.228.
23. **Lobo V.M.M., Quaresma J.L.** Handbook of electrolyte solutions. Amsterdam: Elsevier. 1989. 2353 p.
24. **Артемкина Ю.М., Карпунчикина И.А., Плешкова Н.В., Щербаков В.В.** Электропроводность концентрированных растворов 1-бутил-3-метилпиридиний бис{(трифторметил)сульфонил}имида в ацетонитриле, диметилсульфоксиде и диметилформамиде. *Вестн. МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естеств. науки.* 2023. № 5 (110). С. 90-121.
25. **Плешкова Н.В., Карпунчикина И.А., Артемкина Ю.М., Щербаков В.В.** Энергия активации электропроводности 1-бутил-3-метилимидазолий бис{(трифторметил) сульфонил}амида и 1-бутил-3-метилпиридиний
11. **Barthel J., Wachter R., Gores H.-J.** Temperature Dependence of Conductance of Electrolytes in Nonaqueous Solutions. In: *Modern Aspects of Electrochemistry*. Ed. by B.E. Conway, J. O'M. Bockris. 1979. N 13. P. 1-79. DOI: 10.1007/978-1-4615-7455-2_1.
12. Theoretical and experimental methods of solution chemistry (problems of solution chemistry). Ed. by A.Y. Tsivadze. M.: Prospekt. 2011. 688 p. (in Russian).
13. **Hefter G., Buchner R.** Dielectric relaxation spectroscopy: an old-but-new technique for the investigation of electrolyte solution. *Pure Appl. Chem.* 2020. V. 92. N 10. P. 1595–1609. DOI: 10.1515/pac-2019-1011.
14. **Plechkova N.V., Salma U., Shcherbakov V.V. Artemkina Yu.M.** Electrical Conductivities and Dielectric Properties of Ionic Liquids and Their Solutions. Chap. 3. Properties and Applications of Ionic Liquids. Series Chemistry Research and Applications. Nova Science Publ. 2023. P. 35-104. DOI: 10.52305/HFEO4188.
15. **Dobos D.** Electrochemical Data. A Handbook for Electrochemists in Industry and Universities. Budapest: Akadémiai Kiadó. 1978.
16. **Ivanov A.A.** Electrical conductivity of aqueous solutions of acids and hydroxides. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 1989. V. 32. N 10. P. 3-16 (in Russian).
17. **Tyunina E.Yu., Chekunova M.D.** Electrical conductivity of LiAsF₆ solutions in aprotic solvents with different permittivity. solutions of acids and hydroxides. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2015. V. 58. N 1. P. 112-115 (in Russian).
18. **Papović S., Gadžurić S., Bešter-Rogač M., Vranes M.** Effect of the alkyl chain length on the electrical conductivity of six (imidazolium-based ionic liquids + *c*-butyrolactone) binary mixtures. *J. Chem. Thermodyn.* 2016. V. 102. P. 367-377. DOI: 10.1016/j.jct.2016.07.039.
19. **Papović S., Gadžurić S., Bešter-Rogač M., Jovic B., Vranes M.** A systematic study on physicochemical and transport properties of imidazolium-based ionic liquids with γ -butyrolactone. *J. Chem. Thermodyn.* 2018. V. 116. P. 330-340. DOI: 10.1016/j.jct.2017.10.004.
20. **Arkhipova E.A., Ivanov A.S., Maslakov K.I., Savilov S., Lunin V.V.** Effect of cation structure of tetraalkylammonium- and imidazolium-based ionic liquids on their conductivity. *Electrochim. Acta.* 2019. V. 297 P. 842-849. DOI: 10.1016/j.electacta.2018.12.002.
21. **Fialkov Yu.Ya.** Physicochemical analysis of liquid systems and solutions. Kyiv: Naukova Dumka. 1992. 245 p. (in Russian).
22. **Artemkina Yu.M., Shcherbakov V.V., Akimova I.A.** The Temperature Dependence of the Electrical Conductivity Activation Energy of the of Aqueous Electrolyte Solutions. *Materials Mater.Sci. Forum.* 2021. V. 1031. P. 228-233. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.1031.228.
23. **Lobo V.M.M., Quaresma J.L.** Handbook of electrolyte solutions. Amsterdam: Elsevier. 1989. 2353 p.
24. **Artemkina Yu.M., Karpunichkina I.A., Pleshkova N.V., Shcherbakov V.V.** Electrical conductivity of concentrated solutions of 1-butyl-3-methylpyridinium bis{(trifluoromethyl)sulfonyl}imide in acetonitrile, dimethyl sulfoxide and dimethylformamide. *Vestn. MGTU im. Baumana, Ser. Estestv. Nauki.* 2023. V. 5. N 110. P. 90-121 (in Russian). DOI: 10.18698/1812-3368-2023-5-90-121.

- бис((трифторметил)сульфонил)амида и их растворов в ацетонитриле, диметилсульфоксиде и диметилформамиде. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2023. Т. 66. Вып. 12. С. 82-90. DOI: 10.6060/ivkkt.20236612.6830.
26. **Nishida T., Tashiro Y., Yamamoto M.** Physical and electrochemical properties of 1-alkyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate for electrolyte. *J. Fluor. Chem.* 2003. V. 120. P. 135–141. DOI: 10.1016/S0022-1139(02)00322-6.
 27. **Vila J., Gines P., Pico J.M., Franjo C., Jimenez E.U., Varela L.M., Cabeza O.** Temperature dependence of the electrical conductivity in EMIM-based ionic liquids Evidence of Vogel–Tammann–Fulcher behavior. *Fluid Phase Equilib.* 2006. V. 242. P. 141–146. DOI: 10.1016/j.fluid.2006.01.022.
 28. **Zarrougui R., Dhahbi M., Lemordant D.** Effect of temperature and composition on the transport and thermodynamic properties of binary mixtures of ionic liquid N-butyl-N-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide and propylene carbonate. *J. Solut. Chem.* 2010. V. 39. P. 921–942. DOI: 10.1007/s10953-010-9562-5.
 29. **Zarrougui R., Dhahbi M., Lemordant D.** Volumetric and transport properties of N-Butyl-N-methylpyrrolidinium bis (Trifluoromethanesulfonyl)imide–methanol binary mixtures. *Ionics*. 2011. V. 17. P. 343–352. DOI: 10.1007/s11581-010-0511-5.
 30. **Barthel J.** Electrolytes in Non-Aqueous Solvents. *Pure Appl. Chem.* 1979. V. 51 (10). P. 2093–2124. DOI: 10.1351/pac197951102093.
 31. **Casteel J.F., Angel J.R., McNeeley H.B., Sears G.P.** Conductance-Viscosity Studies on Some Moderately Concentrated Nonaqueous Electrolyte Solutions from –50° to 125 °C II. Solutions of PR4NBr, Bu4NBr, and Bu4NI in Propylene Carbonate. *J. Electrochem. Soc., Electrochem. Sci. Techn.* 1975. V. 122. P. 319–324. DOI: 10.1149/1.2134207.
 32. **Щербakov В.В., Артёмкина Ю.М.** Диэлектрические свойства растворителей и их предельная высокочастотная электропроводность. *Журн. физ. химии*. 2013. Т. 87. № 6. С. 1058 – 1061. DOI: 10.7868/s0044453713060241.
 33. **Щербakov В.В., Артёмкина Ю.М., Ермаков В.И.** Растворы электролитов. Электропроводность растворов и диэлектрические свойства полярных растворителей. 2012. Saarbrücken: Palmarium Acad. Publ. 132 p.
 34. **Щербakov В.В., Ермаков В.И., Артёмкина Ю.М.** Диэлектрические характеристики воды и электропроводность водных растворов электролитов. *Электрохимия*. 2017. Т. 53. С. 1479–1486. DOI: 10.7868/S0424857017120015.
 35. **Shcherbakov V.V., Artemkina Yu.M., Akimova I.A., Artemkina I.M.** Dielectric Characteristics, Electrical Conductivity and Solvation of Ions in Electrolyte Solutions. *Materials*. 2021. Iss. 19. 1340690. DOI: 10.3390/ma14195617.
 36. **Ахадов Я.Ю.** Диэлектрические параметры чистых жидкостей. Справочник. М.: Изд-во МАИ. 1999. 856 с.
 37. **Robinson R.A., Stokes R.H.** Electrolyte solutions. Mineola, NY: Dover Publ. 2002.
 38. **Zhang Q.G., Sun S.S., Pitula S., Liu Q.-S., Welz-Biermann U., Zhang J.-J.** Electrical conductivity of solutions of ionic liquids with methanol, ethanol, acetonitrile, and propylene carbonate. *J. Chem. Eng. Data*. 2011. V. 56. P. 4659–466. DOI: 10.1021/je200616t.
 39. **Kalugin O.N., Voroshylova I.V., Riabchulova A.V., Lukinova E.V., Chaban V.V.** Conductometric study of binary
 25. **Pleshkova N.V., Karpunichkina I.A., Artemkina Yu.M., Shcherbakov V.V.** Activation energy of electrical conductivity for 1-butyl-3-methylimidazolium bis((trifluoromethyl)sulfonyl)amide and 1-butyl-3-methylpyridinium bis((trifluoromethyl)sulfonyl)amide and their solutions in acetonitrile, dimethyl sulfoxide, and dimethylformamide. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 12. P. 82–90. DOI: 10.6060/ivkkt.20236612.6830.
 26. **Nishida T., Tashiro Y., Yamamoto M.** Physical and electrochemical properties of 1-alkyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate for electrolyte. *J. Fluor. Chem.* 2003. V. 120. P. 135–141. DOI: 10.1016/S0022-1139(02)00322-6.
 27. **Vila J., Gines P., Pico J.M., Franjo C., Jimenez E.U., Varela L.M., Cabeza O.** Temperature dependence of the electrical conductivity in EMIM-based ionic liquids Evidence of Vogel–Tammann–Fulcher behavior. *Fluid Phase Equilib.* 2006. V. 242. P. 141–146. DOI: 10.1016/j.fluid.2006.01.022.
 28. **Zarrougui R., Dhahbi M., Lemordant D.** Effect of temperature and composition on the transport and thermodynamic properties of binary mixtures of ionic liquid N-butyl-N-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide and propylene carbonate. *J. Solut. Chem.* 2010. V. 39. P. 921–942. DOI: 10.1007/s10953-010-9562-5.
 29. **Zarrougui R., Dhahbi M., Lemordant D.** Volumetric and transport properties of N-Butyl-N-methylpyrrolidinium bis (Trifluoromethanesulfonyl)imide–methanol binary mixtures. *Ionics*. 2011. V. 17. P. 343–352. DOI: 10.1007/s11581-010-0511-5.
 30. **Barthel J.** Electrolytes in Non-Aqueous Solvents. *Pure Appl. Chem.* 1979. V. 51 (10). P. 2093–2124. DOI: 10.1351/pac197951102093.
 31. **Casteel J.F., Angel J.R., McNeeley H.B., Sears G.P.** Conductance-Viscosity Studies on Some Moderately Concentrated Nonaqueous Electrolyte Solutions from –50° to 125 °C II. Solutions of PR4NBr, Bu4NBr, and Bu4NI in Propylene Carbonate. *J. Electrochem. Soc., Electrochem. Sci. Techn.* 1975. V. 122. P. 319–324. DOI: 10.1149/1.2134207.
 32. **Shcherbakov V.V., Artemkina Yu.M.** Dielectric properties of solvents and their limiting high-frequency electrical conductivity. *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2013. V. 87. N 6. P. 1048–1051. DOI: 10.1134/S0036024413060241.
 33. **Shcherbakov V.V., Artemkina Yu.M., Ermakov V.I.** Electrolyte solutions. Electrical conductivity of solutions and dielectric properties of polar solvents. 2012. Saarbrücken: Palmarium Acad. Publ. 132 p (in Russian).
 34. **Shcherbakov V.V., Ermakov V.I., Artemkina Yu.M.** Dielectric Characteristics of Water and Electric Conductivity of Aqueous Electrolytes. *Russ. J. Electrochem.* 2017. V. 53. P. 1301–1306. DOI: 10.1134/s1023193517120102.
 35. **Shcherbakov V.V., Artemkina Yu.M., Akimova I.A., Artemkina I.M.** Dielectric Characteristics, Electrical Conductivity and Solvation of Ions in Electrolyte Solutions. *Materials*. 2021. Iss. 19. 1340690. DOI: 10.3390/ma14195617.
 36. **Akhadov Ya.Yu.** Dielectric parameters of pure liquids. Directory. -M. MAI. 1999. 856 p (in Russian).
 37. **Robinson R.A., Stokes R.H.** Electrolyte solutions. Mineola, NY: Dover Publ. 2002.
 38. **Zhang Q.G., Sun S.S., Pitula S., Liu Q.-S., Welz-Biermann U., Zhang J.-J.** Electrical conductivity of solutions of

- systems based on ionic liquids and acetonitrile in a wide concentration range. *Electrochim. Acta*. 2013. V. 105. P. 188–199. DOI: 10.1016/j.electacta.2013.04.140.
40. Xu L., Cui X., Zhang Y., Feng T., Lin R., Li X., Jie H. Measurement and correlation of electrical conductivity of ionic liquid [EMIM][DCA] in propylene carbonate and g-butyrolactone. *Electrochim. Acta*. 2015. V. 174. P. 900–907. DOI: 10.1016/j.electacta.2015.06.053.
41. Акимова И.А., Артемкина Ю.М., Щербakov В.В., Плешкова Н.В., Седдон К.Р., Чумак В.Л. Электропроводность и ассоциация 1-бутил-3-метилпиридиний бис{(трифторметил)сульфонил}имида в ацетонитриле и диметилсульфоксиде. *Усп. в химии и хим. технологии*. 2017. Т. 31. № 4. С. 19–21.
39. Kalugin O.N., Voroshylova I.V., Riabchulova A.V., Lukinova E.V., Chaban V.V. Conductometric study of binary systems based on ionic liquids and acetonitrile in a wide concentration range. *Electrochim. Acta*. 2013. V. 105. P. 188–199. DOI: 10.1016/j.electacta.2013.04.140.
40. Xu L., Cui X., Zhang Y., Feng T., Lin R., Li X., Jie H. Measurement and correlation of electrical conductivity of ionic liquid [EMIM][DCA] in propylene carbonate and g-butyrolactone. *Electrochim. Acta*. 2015. V. 174. P. 900–907. DOI: 10.1016/j.electacta.2015.06.053.
41. Akimova I.A., Artemkina Yu.M., Shcherbakov V.V., Pleshkova N.V., Seddon K.R., Chumak V.L. Electrical conductivity and association of 1-butyl-3-methylpyridinium bis{(trifluoromethyl)sulfonyl}imide in acetonitrile and dimethyl sulfoxide. *Usp. Khim. Khim. Tekhnol.* 2017. V. 31. N 4. P. 19–21 (in Russian).

Поступила в редакцию 24.12.2024

Принята к опубликованию 18.02.2025

Received 24.12.2024

Accepted 18.02.2025